



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03220176 A

(43) Date of publication of application: 27.09.1991

(51) Int. Cl. C07D213/61

A01N 43/40, A01N 43/78, C07D277/32

(21) Application number: 02011947

(22) Date of filing: 23.01.1990

(71) Applicant: NIPPON TOKUSHU NOYAKU
SEIZO KK(72) Inventor: SHIOKAWA KOZO
TSUBOI SHINICHI
MORIE KOICHI
HATTORI YUMI
MURATA SAKAE
SHIBUYA KATSUHIKO(54) INSECTICIDAL TRIFLUOROACETYL
DERIVATIVE(Y is Y=CH or N) and a compound R³-H.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

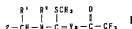
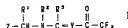
(57) Abstract:

NEW MATERIAL: A compound of formula I (Z is 2-chloro-5-thiazolyl or 2-chloro-5-pyridyl; R¹ and R² are H or methyl; R³ is amino, methylamino or dimethylamino; Y is CH, N or of formula II).

EXAMPLE: 1-(2-Chloro-5-pyridylmethylamino)-1-methylamino-2-trifluoroacetylene.

USE: An insecticide.

PREPARATION: The objective compound can be obtained by reaction between a compound of formula III



⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-220176

⑬ Int. Cl. ⁸

C 07 D 213/61
A 01 N 43/40
43/78
C 07 D 277/32

識別記号

I O I C
A

庁内整理番号

7019-4C
8930-4H
8930-4H
7431-4C

⑭ 公開 平成3年(1991)9月27日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全13頁)

⑮ 発明の名称 殺虫性トリフルオロアセチル誘導体

⑯ 特 願 平2-11947

⑰ 出 願 平2(1990)1月23日

⑱ 発 明 者 堀 川 敏 三 神奈川県川崎市多摩区南河原2-23-30
⑲ 発 明 者 坪 井 真 一 栃木県小山市中央町1-2-3
⑲ 発 明 者 盛 家 晃 一 栃木県小山市駅前町3-19-5
⑲ 発 明 者 服 部 ゆ み 茨城県結城市大字結城7994
⑲ 発 明 者 村 田 栄 栃木県小山市駅南町1-14-5
⑲ 発 明 者 渋谷 克彦 栃木県小山市若木町1-9-31
⑲ 出 願 人 日本特殊農薬製造株式 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号
会 社
⑲ 代 理 人 弁理士 川原田 一徳

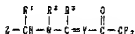
明 細 書

1. 発明の名称

殺虫性トリフルオロアセチル誘導体

2. 特許請求の範囲

1) 式



式中、Zは、2-クロロ-5-ピリジル基又は2-クロロ-5-ピリジル基を示し、

R¹ 及び R² は、夫々、水素原子又はメチル基を示し、

R³ は、アミノ基、メチルアミノ基又はジメチルアミノ基を示し、そして、

Yは、Cl、N又は $\begin{matrix} C \\ | \\ O=C-CF_3 \end{matrix}$ を示す。

で表わされる化合物。

2) Zが、2-クロロ-5-ピリジル基を示し、

R¹ が水素原子を示し、

R² が、水素原子又はメチル基を示し、

R³ が、メチルアミノ基を示し、そして、

Yが、Cl、N又は $\begin{matrix} C \\ | \\ O=C-CF_3 \end{matrix}$ を示す請求項

1) 記載の化合物。

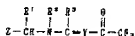
3) 1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルエチレン、

1-メチルアミノ-1-{N-メチル-N-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)アミノ}-2-トリフルオロアセチレン、

1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルジアニジン及び、

1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2,2-ビス(トリフルオロアセチル)エチレンから選ばれる請求項1)又は2)記載の化合物。

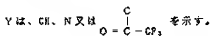
4) 式:



式中、Zは、2-クロロ-5-チアゾリル基又は2-クロロ-5-ピリジル基を示し、

R¹及びR²は、夫々、水素原子又はメチル基を示し、

R³は、アミノ基、メチルアミノ基又はジメチルアミノ基を示し、そして、



で表される化合物を有効成分として含有する殺虫剤。

3. 発明の詳細な説明

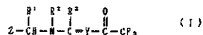
本発明は、トリフルオロアセチル誘導体、その製法及び殺虫剤としての用途に関する。

本願出願日前公知のDE-A 3639877(西ドイツ公開特許公報)には、殺虫、殺ダニ活性を有するヘテロアリールアルキル置換又は5員ヘテロ環について記載されている。又、EP-302389(欧州特許公開公報)には、殺虫、殺ダニ活性を有するα-不飽和アミン類について記載されている。

この度、本発明者等は、下記式(I)のトリフ

ルオロアセチル誘導体を見出した。

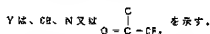
式:



式中、Zは、2-クロロ-5-チアゾリル基又は2-クロロ-5-ピリジル基を示し、

R¹及びR²は、夫々、水素原子又はメチル基を示し、

R³は、アミノ基、メチルアミノ基またはジメチルアミノ基を示し、そして、



本発明化合物は、例えば、下記の方法により、合成される。

製法a) { YがCH又はNを示す場合、
このときYをYaとする。 }

式:



で表わされる化合物と

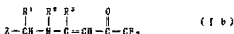
式:



式中、Z、R¹及びR²は前記と同じ、
で表わされる化合物を反応させることを特徴とする
前記式(Ia)で表わされる化合物の製造方法。

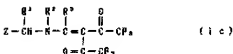
製法c) { YがCを示す場合、
O=C-CF₃ を示す場合、 }

式:



式中、Z、R¹、R²及びR³は前記と同じ
で表わされる化合物と無水トリフルオロ酢酸とを
反応させることを特徴とする

式:



式中、Z、R¹、R²及びYaは、前記と同じ
で表わされる化合物と、

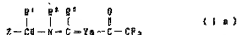
式:



式中、R³は、前記と同じ

で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、

式



式中、Z、R¹、R²、R³及びYaは、前記と同じ、

で表わされる化合物の製造方法。

製法b) { YがYaで表わされる場合 }

式:



式中、R³及びYaは、前記と同じ、

式中、Z、R¹、R²及びR³は前記と同じ、
で表わされる化合物の製造方法。

本発明式(1)のトリフルオロアセチル誘導体は強力な殺虫作用を示す。

本発明によれば、式(1)のトリフルオロアセチル誘導体は、EP-302399にその一部が概念上包含されるが、特許明細書中には本発明で開示される具体的な化合物は一切記載されておらず、本発明式(1)は出願前公知の刊行物に記載の新規化合物である。

そして、本発明式(1)のトリフルオロアセチル誘導体は、意外にも驚くべきことには、例えば、前記のEP-302399に具体的に開示された化合物及び、本発明化合物以外の他の包絡概念化合物と比較し、実質的に極めて卓越した殺虫作用を現わす。

本発明式(1)の化合物に於て、好ましくは、Zは、2-クロロ-5-ピリジル基を示し、R¹は水素原子を示し、R²は、水素原子又はメチル基を示し、R³は、メチルアミノ基を示し、そし

て、Yは、CF₃、N又は $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O}=\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$ を示す。

そして、本発明式(1)の化合物具体例として、特に下記の化合物を挙げる事ができる。

1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルエチレン、

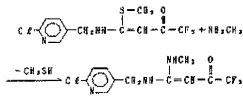
1-メチルアミノ-1-(N-メチル-N-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)アミノ)-2-トリフルオロアセチレン、

1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルジアニジン及び、

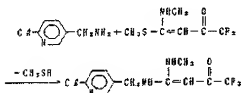
1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2,2-ビス(トリフルオロアセチル)エチレン。

製造a)に於いて、原料として、例えば、1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルエチレン

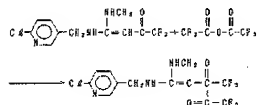
とメチルアミンを用いると、下記の反応式で表わされる。



製造b)に於いて、原料として、例えば、2-クロロ-5-アミノメチルピリジンと1-メチルアミノ-1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルエチレンを用いると、下記の反応式で表わされる。



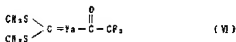
製造c)に於いて、原料として、例えば、1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルエチレンと無水トリフルオロ酢酸を用いると、下記の反応式で表わされる。



上記製造a)に於いて、原料の式(II)の化合物は前記Z、R¹、R²及びR³の定義に基づいたものを意味する。

式(II)に於いて、Z、R¹及びR²は、好ましくは、前記の好ましい定義と同義を示す。Yは好ましくは、CH又はNを示す。

式(II)の化合物は、下記式(III)



で表わされる化合物と、前記式(V)で表わされる化合物とを反応させることにより得ることができる。

式(VI)の化合物は、特開昭53-150275号に記載されている公知化合物を一部包含し、該特許公開公報に記載されている方法によって得ることができる。

式(VI)の化合物でYがNを示す場合、

式(VI)は、新規化合物であり、例えば、2,2,2-トリフルオロアセタミドを、強塩基、例えば水酸化カリウムの存在下、二硫化炭素及びジメチル亜硫酸等のメチル剤とを反応させることにより得られる。

製法b)の原料でありまた、式(II)の化合物を製造するときの原料である式(V)の化合物は、前記2、R'及びR''の定義に基づいたものを基

とし、好ましくは、前記好ましい定義と同義である。

式(V)で表わされる化合物は、米国特許4,499,937号及び日本化学雑誌83巻、218~222頁、1962年等に記載される公知の化合物であり、その代表例としては、5-アミノメチル-2-クロロピリジンを示すことができる。

製法b)において、原料の式(VI)の化合物は前記R'及びYの定義に基づいたものを意味し、好ましくは、前記好ましい定義と同義である。

式(IV)の化合物は、前記式(VI)で表わされる化合物と、前記式(V)で表わされる化合物とを反応させることにより得ることができる。

製法c)に於いて、原料の式(Ib)の化合物は、前記2、R'、R''及びR'''の定義に基づいたものを意味し、好ましくは、前記好ましい定義と同義を示す。

式(Ib)の化合物は、製法a)、及び製法b)によって得ることができる。

上記製法a)の実施に際しては、適当な溶媒剤

として、すべての不溶性な溶液を挙げることができる。

斯かる溶媒剤の例としては、水；脂肪族、脂脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によっては塩素化されてもよい）例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン；その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジ-iso-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレノキシド、ジオキサン、テトラヒドロフラン；ケトン類例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル-iso-プロピルケトン、メチル-iso-ブチルケトン；ニトリル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル；アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール；エステル類例えば、酢酸エチル、酢酸アミル

；酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミド；スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン；および塩基例えば、ピリジン等をあげることができる。

製法a)は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約0〜約150℃、好ましくは、約40〜約80℃の間で実施できる。また、錯反応は、常圧の下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。

製法a)を実施するに当たっては、例えば式(II)の化合物1モルに対し、式(II)の化合物を1.0モル量乃至3.0倍モル、溶剤例えばエタノール中で反応させることにより目的化合物を得ることができる。

上記製法b)の実施に際しては、適当な溶媒剤として、すべての不溶性な溶液を挙げることができる。

斯かる溶媒剤の例としては、水；脂肪族、脂肪

脂肪および芳香族炭化水素類(場合によっては塩素化されてもよい)例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン;その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジ-iso-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、アロピレンオキサイド、ジオキサン、テトラヒドロフラン;ケトン類例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル-iso-プロピルケトン、メチル-iso-ブチルケトン;ニトリル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル;アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール;エステル類例えば、酢酸エチル、酢酸アミル;酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド;スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン;およ

ロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン;その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジ-iso-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、アロピレンオキサイド、ジオキサン、テトラヒドロフラン;ケトン類例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル-iso-プロピルケトン、メチル-iso-ブチルケトン;ニトリル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル;アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール;エステル類例えば、酢酸エチル、酢酸アミル;酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド;スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン;およ

び塩素例えば、ビリジンをあげることができる。
製法b)は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約0〜約150で、好ましくは、約40〜約80の間で実施できる。また、錯反応は常圧の下で行うことができるが、加圧または減圧下で操作することもできる。

び塩素例えば、ビリジンをあげることができる。

製法b)は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約0〜約150で、好ましくは、約40〜約80の間で実施できる。また、錯反応は常圧の下で行うことができるが、加圧または減圧下で操作することもできる。

製法b)を実施するに当っては、例えば式(IV)の化合物1モルに対し、式(V)の化合物を1.0モル量乃至1.1倍モル、溶媒例えばエタノール中で反応させることによって目的化合物を得ることができる。

上記製法c)の実施に際しては、適当な溶剤として、すべての不適当な溶媒を挙げることができる。

斯かる溶剤の例としては、水;脂肪族、環状脂肪族および芳香族炭化水素類(場合によっては塩素化されてもよい)例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロ

ホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン;その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジ-iso-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、アロピレンオキサイド、ジオキサン、テトラヒドロフラン;ケトン類例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル-iso-プロピルケトン、メチル-iso-ブチルケトン;ニトリル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル;アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール;エステル類例えば、酢酸エチル、酢酸アミル;酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド;スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン;およ

び塩素例えば、ビリジンをあげることができる。
製法b)は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約0〜約120で、好ましくは、約15〜約80の間で実施できる。また、錯反応は常圧の下で行うことができるが、加圧または減圧下で操作することもできる。

製法c)を実施するに当っては、例えば式(1b)の化合物1モルに対し、無水トリフルオロ酢酸を、1.0モル量乃至3.0倍モル、溶剤例えば塩化メチレン中、1.0モル量乃至1.0倍モル量のビリジンの存在下で反応させることによって

目的化合物を得ることができる。

本発明の式(1)化合物は、強力な殺虫作用を現わす。従って、それらは、殺虫剤として、使用することができる。そして、本発明の式(1)低性化合物は、栽培植物に対し、害害を与えることなく、有害昆虫に対し、明確な防除効果を発揮する。また本発明化合物は広範な種々の害虫、有害な吸根昆虫、かみ昆虫およびその他の植物寄生害虫、貯蔵害虫、衛生害虫等の防除のために使用でき、それらの防除促進のために適用できる。

そのような害虫類の例としては、以下の如き害虫類を例示することができる。昆虫類として、鞘翅目害虫、例えば、アズキゾウムシ(*Callosobruchus chinensis*)、コクゾウムシ(*Sitophilus zeamais*)、コクヌストモドキ(*Tribolium castaneum*)、オオニジユウヤホシテントウ(*Epiplatys vigintioctoaculata*)、トビイロムナボソコムツキ(*Agriotes fuscicollis*)、ヒメコガネ(*Anomala rufocarpa*)、コロラドポトビートル(*Leptinotarsa decemlineata*)、ジャ

ブロタイカ(*Diahrotica* spp.)、マツノマダガラミキリ(*Monochamus alternatus*)、イネミズゾムシ(*Lissorhynchus oryzobius*)、ヒラタキクイムシ(*Lyctus brunneus*)；

鱗翅目害虫、例えば、

マイマイガ(*Lymantria dispar*)、ウメケムシ(*Malacosoma neustria*)、アオムシ(*Pieris rapae*)、ハスモンヨトウ(*Spodoptera litura*)、ヨトウ(*Panestria brassicae*)、ニカメイチュウ(*Chilo suppressalis*)、アワノメイガ(*Pyrausta nubilalis*)、コナマダラメイガ(*Ephestia cautella*)、コカクモンハマキ(*Adoxophyes orana*)、コドリガ(*Carpocapsa pomonella*)、カブラヤガ(*Agrotis yuana*)、ハチミツガ(*Galleria mellonella*)、コナガ(*Plutella maculipennis*)、ヘリオサティス(*Heliothis virescens*)、ミカンハモグリガ(*Phyllocnistis citrella*)；

半翅目害虫、例えば、

ツマグロヨコバイ(*Nephotettix cincticeps*)、トビイロウンカ(*Nilaparvata lugens*)、クワコナカ

イガラムシ(*Pseudococcus comstocki*)、ヤノネカイガラムシ(*Unaspis yanonensis*)、モモアカブラムシ(*Myzus persicae*)、リンゴアブラムシ(*Aphis pomi*)、ワタアブラムシ(*Aphis gossypii*)、ニセダイコンアブラムシ(*Rhopalosiphum pseudo-brassicarum*)、ナシゲンバイ(*Stephanitis nashi*)、アオカメムシ(*Nezara* spp.)、トコジラミ(*Cimex lectularius*)、オンシツコナジラミ(*Trialeurodes vaporariorum*)、ネジラミ(*Psylla* spp.)；
直翅目害虫、例えば、
チャバネゴキブリ(*Blattella germanica*)、ワモンゴキブリ(*Periplaneta americana*)、ケラ(*Gryllotalpa africana*)、バッタ(*Locusta migratoria migratorioides*)；
等翅目害虫、例えば、
ヤマトシロアリ(*Neocotermes speratus*)、イエシロアリ(*Coptotermes formosanus*)；
双翅目害虫、例えば、
イエジネ(*Musca domestica*)、ネッタインマカ

(*Aedes aegypti*)、タネバエ(*Hyalella platura*)、アカイエカ(*Culex pipiens*)、シナハマダラカ(*Anopheles sinensis*)、コガタアカイエカ(*Culex tritaeniorhynchus*)、等を挙げることができる。
またダニ類としては例えば、
ニセナミハダニ(*Tetranychus telarius*)、ナミハダニ(*Tetranychus urticae*)、ミカンハダニ(*Panonychus citri*)、ミカンサビダニ(*Acalops pefekessi*)、ホコリダニ(*Tarsonemus* spp.)等を挙げることができる。

またセンチュウ類としては例えば、
サツマイモネコブセンチュウ(*Neorodentus incognita*)、マツノザイセンチュウ(*Bursaphelenchus lignicola* Mamiya et Kiyohara)、イネシガラセンチュウ(*Rhizoctonia solani*)、ダイズジストセンチュウ(*Heterodera glycines*)、ネグサレセンチュウ(*Pratylenchus* spp.)等を挙げることができる。

更に、獣医学の医薬分野においては、本発明の新薬化合物を種々の有害な動物寄生性(内部および

び外部寄生虫)、例えば、昆虫類およびぜん虫に対して採用して有効である。このような動物寄生虫の例としては、以下の如き害虫を例示することができる。

昆虫類としては例えば、

ウマバエ(*Gastrophilus* spp.)、サンバエ(*Stomoxys* spp.)、ハジラミ(*Trichodectes* spp.)、サシガメ(*Rhodnius* spp.)、イヌノミ(*Ctenocephalides canis*)等を挙げることができる。

ダニ類としては、例えば、

カズキダニ(*Ornithodoros* spp.)、マダニ(*Ixodes* spp.)、オウシマダニ(*Bonophiles* spp.)等を挙げることができる。

本発明ではこれらすべてを包含する虫類に対する殺虫作用を有する物質として殺虫剤と呼ぶことがある。

本発明の活性化合物は通常の製剤形態にすることができる。そして断る形態としては、液剤、エマルジョン、懸濁剤、水和剤、粉剤、油剤、ペースト、粒剤、エアゾール、活性化合物浸潤・実

煎及び合成物、マイクロカプセル、種子用被覆剤、燃焼装置を備えた製剤(例えば燃焼装置としては、くん蒸及び煙霧カートリッジ、かん並びにコイル)、そしてULV(コールドミスト(cold mist)、ウォームミスト(warm mist))を挙げることができる。

これらの製剤は、公知の方法で製造することができる。断る方法は、例えば、活性化合物を、展間剤、即ち、液体希釈剤; 炭化ガス希釈剤; 固体希釈剤又は担体、場合によっては界面活性剤、即ち、乳化剤及び/又は分散剤及び/又は泡沫形成剤を用いて、混合することによって行なわれる。

展間剤として水を用いる場合には、例えば、有機溶媒または補助溶媒として使用されることができる。

液体希釈剤又は担体としては、概して、芳香族炭化水素類(例えば、キシレン、トルエン、アルキルナフタレン等)、クロル化芳香族又はクロル化脂肪族炭化水素類(例えば、クロロベンゼン類、塩化エチレン類、塩化メチレン等)、脂肪族炭化

水素類(例えば、シクロヘキサン等、パラフィン類(例えば、鉱油類等))、アルコール類(例えば、ブタノール、グリコール及びそれらのエーテル、エステル等)、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はシクロヘキサノン等)、強極性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等)そして水も挙げることができる。

炭化ガス希釈剤又は担体は、常温常圧でガスであり、その例としては、例えば、ブタン、プロパン、窒素ガス、二酸化炭素、そしてハロゲン化炭化水素類のようなエアゾール噴射剤を挙げることができる。

固体系製剤としては、土壌天然鉱物(例えば、カオリン、クレイ、タルク、チャーク、石英、アタパルガイド、ゼオンシリカナイト又は遠赤土等)、土壌合成鉱物(例えば、高分散ケイ酸、アルミナ、ケイ酸塩等)を挙げることができる。

粒剤のための固体系製剤としては、粉砕且つ分別された岩石(例えば、方解石、大理石、軽石、燧

石、白雲石等)、無機及び有機物の合成粒、そして有機物質(例えば、おがくず、ココヤシの実のから、とうもろこしの穂殻そしてタバコの高等)の顆粒体を挙げることなどである。

乳化剤及び/又は泡沫剤としては、非イオン及び陰イオン乳化剤(例えば、ポリオキシエチレン脂肪族エステル、ポリオキシエチレン脂肪族アルキルエーテル(例えば、アルキルアリールポリグリコールエーテル、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アリールスルホン酸塩等))、アルブミン加水分解生成物を挙げることができる。

分散剤としては、例えば、リグニンスルファイト溶液、そしてメチルセルロースを包含する。

固着剤も、製剤(粉剤、粒剤、乳剤)に使用することができる。断る固着剤としては、カルボキシメチルセルロースそして天然及び合成ポリマー(例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコールそしてポリビニルアセテート等)を挙げることができる。

着色剤を使用することでも、断る着色剤とし

てに、農薬原料(例えば酸化鉄、酸化チタンそしてアルシアンブルー)、そしてアリザリン染料、アゾ染料又は金属フタロシアニン染料のような有機染料として更に、鉄、マンガン、ボロン、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛のそれらの塩のような微細要素を挙げることができる。

該薬剤は、一般には、前記活性成分を0.1~95重量%、好ましくは0.5~90重量%含有することである。

本発明の式(1)活性化合物は、それらの商業上、有用な製剤及び、それらの製剤によって調製された使用形態で、他の活性化合物、例えば、殺虫剤、毒餌、殺菌剤、殺ダニ剤、殺ヤンチュウ剤、殺カビ剤、生長調整剤又は除草剤との混合剤として、存在することもできる。ここで、上記殺虫剤としては、例えば、有機リン剤、カーバメート剤、カーボキシレート系薬剤、クロル化炭化水素系薬剤、殺生物より生産される殺虫性物質を挙げることができる。

更に、本発明の式(1)活性化合物は、協力剤

との混合剤としても、存在することができ、斯る製剤及び、使用形態は、商業上有用なものを挙げることができる。該協力剤は、それ自体、活性である必要はなく、活性化合物の作用を増進する化合物である。

本発明の式(1)活性化合物の商業上有用な使用形態における含有量は、広い範囲内で、変えることができる。

本発明の式(1)活性化合物の使用上の濃度は、例えば、0.0000001~100重量%であって、好ましくは、0.00001~1重量%である。

本発明の式(1)化合物は、使用形態に適合した通常の方法で使用することができる。

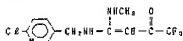
衛生害虫、貯蔵物に対する害虫に使用される際には活性化合物は、石灰物質上のアルカリに対する良好な安定性はもちろんのこと、木材及び土壌における優れた残効性によって、会わだたされて

次に実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定されるべきもの

ではない。

製造例:

実施例1

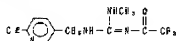


1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-トリフルオロアセチルエチレン(2.0g)、メチルアミン水溶液(30%、2.0g)、エタノール(50ml)の混合物を50℃で2~3時間撹拌する。

次に、減圧下エタノールを留去し、残液をカラムクロマトグラフィー(溶出液:エタノール/クロロホルム)で精製し1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルエチレン(1.5g)が得られる。

n_D^{20} 1.5547

実施例2

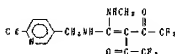


1-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-2-メチル-3-トリフルオロアセチルイソチオウレア(1.8g)、メチルアミン水溶液(30%、2.9g)、エタノール(50ml)の混合物を50℃で2~3時間撹拌する。

次に、減圧下エタノールを留去し、残液をカラムクロマトグラフィー(溶出液:エタノール/クロロホルム)で精製し1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチル-3-トリフルオロメチルアセチルグアニジン(1.2g)が得られる。

m.p. 109~113℃

実施例3

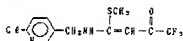


化合物 No.	Z	R ¹	R ²	R ³	Y
12		H	CH ₃	NH ₂	CH
13		H	H	NEt ₃	CH
14		H	H	N(CH ₃) ₂	CH
15		H	CH ₃	NEt ₃	CH
16		CH ₃	H	NEt ₃	CH
17		CH ₃	H	N(CH ₃) ₂	CH
18		H	CH ₃	NH ₂	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
19		H	H	NEt ₃	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
20		H	CH ₃	NEt ₃	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
21		CH ₃	H	NEt ₃	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
22		CH ₃	H	NEt ₃	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
23		CH ₃	H	NEt ₃	N

化合物 No.	Z	R ¹	R ²	Y	mp. 174 ~ 178 ° mp. 158 ~ 161 ° mp. 139 ~ 141 °
24		H	CH ₃	NH ₂	N
25		H	H	NEt ₃	N
26		H	H	N(CH ₃) ₂	N
27		H	CH ₃	NEt ₃	N
28		CH ₃	H	NEt ₃	N
29		CH ₃	H	N(CH ₃) ₂	N
30		H	CH ₃	NH ₂	N
31		H	H	NEt ₃	N
32		H	CH ₃	NEt ₃	N

中間体の製造:

参考例1

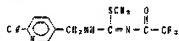


1,1-ビスメチルチオ-4,4'-トリフルオロ-
1-ブテン-3-オン (5.0 g)、2-クロロ-
5-アミノメチルピリジン (3.3 g) 及びナト
ラヒドロフラン (100 ml) の混合物を 50℃
で 3 時間攪拌する。

次に、減圧下でナトラヒドロフランを留去し、
1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-
1-メチルチオ-2-トリフルオロアセチルエ
チレン (7.1 g) が得られる。

m.p. 101~105℃

参考例2



N-トリフルオロメチルカルボニル-5,5-ジ

シラに 1 時間攪拌する。反応混合物を水 1 L に
注ぎジクロロメタンで抽出し、無水硫酸ナトリウ
ムで乾燥後溶媒を留去し、N-トリフルオロメチ
ルカルボニル-5,5-ジメチルジチオカーバメ
ート (67.0 g) が得られた。

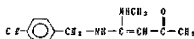
赤褐色油状

IR (ν C=O, 1660 cm⁻¹)¹H-NMR (CDCl₃, δ, TMS)

2.5 δ (s, 6H)

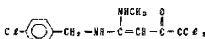
生物試験例:

比較 E-1



(BA-A 302389 に概念上包含される化合物)

比較 E-2



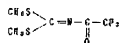
(EP-A 302389 に概念上包含される化合物)

メチルジチオカーバメート (7.6 g)、2-クロ
ロ-5-アミノメチルピリジン (5.0 g) 及びナ
トラヒドロフラン (100 ml) の混合物を 50
℃で 3 時間攪拌する。

次に、減圧下でナトラヒドロフランを留去し、
残渣をカルムクロマトグラフィー (溶出液: エタ
ノール/クロロホルム) で精製し 1-(2-クロ
ロ-5-ピリジルメチル)-2-メチル-3-ト
リフルオロアセチルイソチオウレア (8.7 g) が
得られる。

m.p. 101~105℃

参考例3



2,2-トリフルオロアセタミド (50.0 g)、
二硫化炭素 (50.0 g) 及び (300 ml) の混
合物に 0~5℃で水酸化カリウムパウダー (85
%, 63.0 g) を少しずつ加える。1 時間攪拌後、
温度を保ちつつジメチル硫酸 (10.6 g) を滴下

実例 4 有機リン剤抵抗性ツマゴロコバイに
対する試験

供試薬液の調製

溶剤: キシロール 3 重量部

乳化剤: ポリオキシエチレンアルキルフェニ
ルエーテル 1 重量部

適当な活性化合物の調合物を作るために活性化
合物 1 重量部を前記量の乳化剤を含有する前記量
の溶剤と混合し、その混合物を水で所定濃度まで
希釈した。

試験方法:

直径 12 cm のポットに経いた草丈 10 cm 位の稻
に、上記のように調製した活性化合物の所定濃度
の希釈液を 1 ポット当たり 10 ml 散布した。散
布直後を乾燥後、直径 7 cm、高さ 14 cm の食網を
かぶせ、その中に有標リン剤に抵抗性を示す系統
のツマゴロコバイの成虫を 30 頭放ち、恒温
室に置き 4 日後に死生数を調べ殺出率を算出した。
その結果を第 2 表に示す。

第 2 表

化合物名	有効成分濃度 (ppm)	殺虫率 %
2	1000	100
	200	100
	40	100
	8	100
	1.6	100
25	1000	100
	200	100
	40	100
比較 B-1	1000	80
	200	0
比較 B-2	1000	100
	200	90
	40	20

実施例 5 ウンカ類に対する試験

試験方法:

直径 12 cm のポットに植えた草丈 10 cm 位の稲に、前記実施例 4 と同様様に調製した活性化合物の

所定濃度の水希釈液を 1 ポット当り 10 ml 散布した。散布直後を乾燥後、直径 7 cm、高さ 14 cm の金属をかき、その中に有糖リン剤に抵抗性を示す系統のトビウソウの成虫を 30 頭放ち、恒温室に置き 4 日後に死虫数を調べ殺虫率を算出した。

上記方法と同様にして、セジロウソウ、及び有機リン剤抵抗性とトビウソウに対する殺虫率を算出した。それらの結果を第 3 表に示す。

手続料金 25 万円 (自 記)

平成 2 年 3 月 29 日

特許庁長官 吉 田 大 蔵 殿

1. 事件の表示 特願第 2-11947 号

2. 発明の名称 殺虫性トリアゾロピリジン誘導体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 日本特殊製薬株式会社

4. 代理人

郵便番号 105

住 所 東京都港区芝罘 1 丁目 2 番 2 号第 9 条ビル 6 階
電話 東京 (434) 2331-3

氏 名 (4325) 井澤士 田 原 田 一 雄

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数:

7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容 記載の通り



第 3 表

化合物名	有効成分濃度 (ppm)	トビウソウに対する殺虫率 %	セジロウソウに対する殺虫率 %
2	1000	100	100
	200	100	100
	40	100	100
比較 B-1	1000	0	0
	200	0	0
	40	0	0
比較 B-2	1000	90	80
	200	0	0
	40	0	0

特開平3-220176 (18)

特許庁長官 審判部 審判官

補正の内容

- (1) 明細書第12頁第12行に「前記式(V)」
とあるを、「前記式(II)」と訂正する。
(2) 同第36頁下より第4行に「及び(300
℃)」とあるを「及びジメチルホルムアミド(3
00℃)」と訂正する。

以 上

特許庁長官 補 正 審 判 官 平成 2年11月20日

1. 事件の表示 特開平2-11947号

2. 発明の名称 炭素繊維リフィルコアセチル誘導体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 日本特殊炭素製造株式会社

4. 代 理 人

郵便番号 105

住 所 東京都港区愛宕1丁目2番2号第9森ビル8階
電話 東京 (434) 2361~3

氏 名 (6433) 弁護士 川 原 田 一 樹



5. 補正中令の日付 自 発

6. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容 (1) 明細書第34頁の炭の化合物は、25
℃の融点範囲に「mp. 155~161℃」
とあるを「mp. 108~113℃」と補正
する。

